

6231

C 09 J 3/00 + C 08 L 33/00

C 09 J 3/00 + C 08 L 31/00

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 185 356

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85116086.1

(51)

Int. Cl.⁴: C 09 J 3/14

C 08 L 33/08, C 08 L 31/04

(22) Anmeldetag: 17.12.85

VDE / Pers. L

VDE - Energie

Wn 8220

US-17 4821 072

DOQ

(30) Priorität: 20.12.84 DE 3446565

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.06.86 Patentblatt 86/26(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE(71) Anmelder: WACKER-CHEMIE GMBH
Prinzregentenstrasse 22
D-8000 München 22(DE)(72) Erfinder: Ball, Peter, Dr. Dipl.-Chem.
Kettelerstrasse 11
D-8261 Emmerting(DE)(72) Erfinder: Weissgerber, Rudolf, Dr. Dipl.-Chem.
Glonner Strasse 11
D-8263 Burghausen(DE)

(54) Wärmefester Haftklebstoff.

(57) Es wird eine wäßrige Haftkleberdispersion zur Verfügung gestellt, deren Polymerisat aus 5 - 25 Gew.-% Ethylen und 75 - 95 Gew.-% Comonomerengemisch durch Emulsionspolymerisation hergestellt worden ist und sich durch erhöhte Wärmebeständigkeit der Verklebung auszeichnet. Das Comonomerengemisch setzt sich z. B. zusammen aus: 40 bis 65 Gew.-% Alkylacrylaten, 33 - 55 Gew.-% Vinylacetat, 1 - 5 Gew.-% Acrylsäure, 1 - 8 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat, 0 bis 0,8 Gew.-% Acrylamid und 0 - 2 Gew.-% Vinylsulfonat.

aus der EP-12 185 356 o-1
Vinylacetat - Ethylen - Mischpolymerisat
mit ^{hoher} Vinylacetatanteil von 40-65 %
besteht, welche auf der basischen
- L. polymerisierten Monomeren und nach der
erhöhten Temperatur angewandten Polymerisation
erhalten.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Wacker-Chemie GmbH

München, den 17.12.1984
Dr.Da/hu

Wärmefester Haftklebstoff

Aus der EP-B-17 986 (und der entsprechenden US-A-4 322 516) sind Haftkleber bekannt, die auf wäßrigen Dispersionen eines Copolymerisats aus Ethylen, Acrylsäureestern von Alkoholen mit 4 bis 12 C-Atomen, Vinylacetat, gegebenenfalls substituiertem (Meth-)Acrylamid, sowie gegebenenfalls weiteren olefinisch ungesättigten und mit Wasser in beliebigem Verhältnis mischbaren oder monomerlöslichen oder mehrfach olefinisch ungesättigten Monomeren basieren, wobei die Glasübergangstemperatur des Copolymerisats im Bereich von -20 bis -60°C und der K-Wert nach Fikentscher, gemessen in Tetrahydrofuran, im Bereich von 50 bis 180 liegen soll.

Diese bekannten Haftkleber besitzen eine ausgezeichnete Kohäsion, jedoch läßt die Adhäsion und Klebrigkeit auf einigen Substraten, z. B. Glas und ähnlichen Untergründen, insbesondere bei Erhöhung der Temperatur vielfach noch zu wünschen übrig.

Es galt daher, bei Aufrechterhaltung des übrigen vorteilhaften Eigenschaftsbildes dieser bekannten Kleber, eine Haftkleberdispersion zu finden oder auszuwählen, deren resultierender Haftkleberfilm zudem noch auch bei erhöhter Temperatur, z. B. bis 100°C, insbesondere bis 60°C, eine sehr gute oder gar ausgezeichnete Adhäsion zu einer Vielzahl

von Untergründen, z. B. Glas und ähnlichen Substraten aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine wäßrige Haftkleberdispersion, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, 40 bis 65 Gewichtsprozent eines Copolymerisats, welches durch radikalische Copolymerisation von Ethylen, Acrylester mit C_4 - bis C_{12} -Alkylgruppen, Vinylacetat, ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten hydroxyalkylfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls (Meth-)Acrylamid und gegebenenfalls weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt wird, bzw. worden ist und eine Glasübergangstemperatur und einen K-Wert in den oben genannten Bereichen besitzt.

Das in der erfindungsgemäßen Haftkleberdispersion enthaltene Copolymerisat ist dadurch gekennzeichnet, daß es hergestellt wird, bzw. worden ist aus

- a) 5 - 25 Gew.-% Ethylen
- b) 95 - 75 Gew.-% eines Comonomerengemisches aus
 - b1) 40 - 65 Gew.-% Acrylester(n),
 - b2) 33 - 55 Gew.-% Vinylacetat,
 - b3) 1 - 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
 - b4) 1 - 8 Gew.-% ethylenisch ungesättigten hydroxyalkylfunktionellen Verbindungen,
 - b5) 0 - 0,8 Gew.-% (Meth-)Acrylamid,
 - b6) 0 - 2 Gew.-% weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen

in Gegenwart von 1 - 6 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, an üblichen Emulgatoren.

Hergestellt werden die Copolymerisate bzw. die erfindungsgemäße Haftkleberdispersion durch radikalische Polymerisation des Comonomerengemisches b) in den angegebenen Mengen unter einem Ethylendruck von vorzugsweise 20 bis 100 bar bei vorzugsweise 30 bis 80°C in einem Druckgefäß in Anwesenheit von 1 - 6 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, an Emulgatoren, wobei vorzugsweise die Komponente b1) zumindest teilweise dosiert wird.

Als Komponente b1) sind die Acrylester von Alkoholen mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen geeignet. Bevorzugt werden n-Butylacrylat und/oder Ethylhexylacrylat eingesetzt. Die verwendeten Gewichtsmengen (jeweils bezogen auf Gesamtgewicht des Comonomerengemisches und sich insgesamt jeweils zu 100 Gew.-% ergänzend) liegen bei 40 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise bei 40 bis 60 Gew.-%. Das Vinylacetat, die Komponente b2), wird in Mengen von 33 bis 55 Gew.-% einpolymerisiert vorzugsweise in Mengen von 33 bis 50 Gew.-%.

Die in Mengen von 1 bis 5 Gew.-% eingesetzte Komponente b3) besteht aus ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, vorzugsweise α , β -ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure und/oder Methacrylsäure, besonders vorzugsweise Acrylsäure.

Die gestellte Aufgabe, einen wärmebeständigen Haftkleber zur Verfügung zu stellen, wird überraschenderweise dadurch gelöst, daß in dem Copolymerisat in Kombination mit den Monomer-

einheiten der Komponenten a und b und in den engen Mengenverhältnissen Einheiten enthalten sind, die auf ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen zurückgehen. Diese Komponente b4), insbesondere 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxypropylacrylat, sind bei der Herstellung der Dispersion in Mengen von 1 bis 8 Gewichtsprozent eingesetzt, vorzugsweise in Mengen von 3 bis 7 Gew.-%.

Als Komponente b5) wird Acrylamid und/oder Methacrylamid, vorzugsweise Acrylamid, in Mengen von 0 bis 0,8 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-% eingesetzt.

Als Komponente b6) sind insbesondere zu nennen ethylenisch ungesättigte Sulfate und/oder Sulfonate, insbesondere Alkalisalze der Vinylsulfonsäure, des weiteren mehrfach ungesättigte Verbindungen, insbesondere Divinyladipat. Eingesetzt werden können auch weitere monomerlösliche Comonomere wie Vinylether, Vinylpyrrolidon usw. Bevorzugt werden nur die wasserlöslichen Comonomeren, die der Stabilisierung der Dispersion dienen und vorzugsweise nur in möglichst geringen Mengen eingesetzt werden.

Die Polymerisation wird in üblichen Druckgefäßen durchgeführt. Bevorzugt werden Comonomere, die rasch in das Polymere eingebaut werden, zumindest teilweise verzögert dosiert. Z. B. werden vorzugsweise mindestens 50 Gew.-% der Komponente b1) erst während der Polymerisationsreaktion zudosiert. Die Komponente b2) kann vollständig vorgelegt oder teilweise dosiert werden, vorzugsweise wird sie vollständig vorgelegt. Die Komponente b3) kann ebenfalls vollständig vorgelegt oder dosiert werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird sie im Gewichtsverhältnis 1 : 5 bis 5 : 1 zwischen

Monomervorlage und Monomerdosierung verteilt. Während Komponente b5) ausschließlich vorgelegt wird, wird Komponente b4) vorzugsweise vollständig dosiert, da dadurch Rheologie und Stabilität der Dispersion besonders vorteilhaft beeinflusst werden.

Alle Dosierungen erfolgen vorzugsweise im Maße des Verbrauchs der jeweiligen Komponente.

Der zu Beginn der Polymerisation eingestellte Ethylen-druck kann über die gesamte Reaktionsdauer z. B. durch Nachdrücken von Ethylen konstant gehalten werden. Es ist aber auch möglich, die anfangs in den Reaktor eingebrachte Ethylenmenge nicht zu ergänzen oder den Ethylen-druck innerhalb der genannten Grenzen während der Polymerisation zu variieren. Vorzugsweise wird vor Beginn der Polymerisation ein bestimmter Ethylen-druck eingestellt und dem Reaktor während der Reaktion kein weiteres Ethylen mehr zugeführt. Anschließend kann noch in üblicher Weise nachpolymerisiert werden.

Die Polymerisation wird unter Initiierung mittels üblicher wasserlöslicher Radikalbildner durchgeführt, die vorzugsweise in Mengen von 0,03 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Comonomeren eingesetzt werden. Es sind insbesondere Persulfate, Hydroperoxide und Perphosphate zu nennen, z. B. Ammonium- und Kaliumpersulfat sowie tert.-Butylhydroperoxid. Bevorzugt wird hierbei die Aktivierung der Radikalbildner durch Reduktionsmittel, insbesondere Formaldehyd-sulfoxylat, wobei vorzugsweise eine oder beide Redox-Katalysatorkomponenten während der Polymerisation dosiert werden.

Durchgeführt wird die Polymerisationsreaktion bei einem pH-Wert von vorzugsweise 3 bis 5 in Gegenwart von üblichen Emulgatoren, insbesondere von Alkyl- und Alkarylethoxylaten, die gegebenenfalls zusätzlich eine Sulfat-, Phosphat-, Succinat- oder Sulfonatgruppe besitzen, und vorzugsweise in Mengen von 2 bis 5 Gew.-% eingesetzt werden. Die Emulgatoren können entweder vorgelegt oder aber zumindest teilweise dosiert werden. Zur Regelung des pH-Wertes können Säuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Salzsäure, Schwefelsäure, oder Basen, z. B. Ammoniak, Amine, Natronlauge, Kalilauge, Calciumhydroxyd, oder übliche Puffersalze, z. B. Alkaliacetate, Alkalicarbonat, Alkaliphosphate zugegeben werden.

Zur Regelung des Molekulargewichts können bei der Polymerisation bekannte Regler, z. B. Mercaptane, Aldehyde oder Chlorkohlenwasserstoffe, zugesetzt werden.

Hinsichtlich der Anwendung und gegebenenfalls Konfektionierung der erfindungsgemäßen Haftkleberdispersionen kann auf die EP-B-17 986 verwiesen werden.

Prüfmethoden:

In der folgenden Meßwerttabelle werden die Ergebnisse der Prüfungen von Wärmeschälstandfestigkeit, Oberflächenklebrigkeit, Schälfestigkeit (Klebkraft) und Scherstandfestigkeit von mit den erfindungsgemäßen Dispersionen hergestellten haftklebenden Beschichtungen angegeben. Mit dem Ausdruck "Klebestreifen" werden Streifen aus flexiblem, folienartigen Trägermaterial, beschichtet mit einem Film aus einer erfin-

zungsgemäßen Dispersion verstanden.

Es kamen folgende Bestimmungsmethoden zur Anwendung:

a) Wärmeschälstandfestigkeit:

Ein 5×8 cm²-großer Klebestreifen wurde mit einer Fläche von 5×5 cm² auf eine Kristallglasplatte aufgelegt und mit einer 2,2 kg schweren mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze durch zweimaliges Hin- und Herrollen angepreßt. Das Aufkleben erfolgte so, daß das freie Ende des Klebstreifens an einer Längsseite der Glasplatte überstand. Man befestigte sofort ein Gewicht von 50 g am freien Ende des Klebestreifens und fixierte die Glasplatte mit dem aufgeklebten Klebestreifen auf der Unterseite in einem auf 50°C vorgewärmten Trockenschrank auf eine Weise, daß sich zwischen verklebtem und freiem Ende des Klebestreifens ein Winkel von 90°C einstellte. Die Befestigung des Gewichtes war so ausgebildet, daß die Kraft gleichmäßig über die gesamte Breite des Klebestreifens wirkte. Man stellte die Zeit fest, in der der Klebestreifen bei 50°C unter der konstanten Belastung von 50 g auf einer Strecke von 1 cm abgeschält wurde. Dazu wurde nach einer angemessenen Prüfzeit die geschälte Strecke ausgemessen und der Quotient aus Prüfzeit in Minuten und Schälstrecke in Zentimeter gebildet. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Einzelmessungen.

b) Oberflächenklebrigkeit:

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen (Trägermaterial: polymerweichmacherhaltiges PVC, 0,1 mm dick) wurde in Form einer "Schlaufe" senkrecht hängend mit

der Klebstoffschicht nach außen in den oberen Backen einer Zugprüfmaschine eingespannt. Anschließend wurde die "Schlaufe" durch Zusammenfahren der beiden Backen der Zugprüfmaschine senkrecht mit einer Geschwindigkeit von 100 mm/Minute auf eine waagrecht befestigte, sorgfältig gereinigte Glasplatte ohne Druckanwendung in einer Länge von etwa 3 cm aufgelegt. Danach erfolgte sofort mit gleicher Geschwindigkeit der Abzug des Klebestreifens von der Glasoberfläche. Die höchste für das Abziehen der "Schlaufe" benötigte Kraft wird als Maß für die Oberflächenklebrigkeit hergenommen.

Der angegebene Wert ist der Mittelwert aus fünf Einzelmessungen, wobei jedesmal ein frischer Klebestreifen und eine frische Glasoberfläche verwendet wurden.

c) Schälfestigkeit (Klebkraft):

Ein 20 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen wurde von einem Ende ausgehend in einer Länge von ca. 12 cm auf eine sorgfältig gereinigte Kristallglasplatte blasenfrei aufgelegt.

Durch 5-maliges Walzen (hin und her) mit einer 2,2 kg schweren, mit Silicongummi überzogenen Stahlwalze wurde der Klebestreifen angedrückt. Nach 8-minütiger bzw. 24-stündiger Lagerung im Klimaraum bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit wurde der Klebestreifen mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/Minute im 180°-Winkel über eine Länge von 5 cm abgezogen. Die dazu benötigte durchschnittliche Kraft wurde gemessen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 5 Einzelmessungen.

d) Scherstandfestigkeit:

Ein 5 cm langer und 2,5 cm breiter Klebestreifen wurde mit einer Fläche von 2,5 cm x 2,5 cm so auf eine sorgfältig gereinigte Glasplatte blasenfrei aufgelegt, daß das restliche Stück des Klebestreifens über den Rand der Glasplatte hinausragte. Der Streifen wurde durch Anwalzen (5 mal hin und her) mit einer mit Silicongummi überzogenen 2,2 kg schweren Stahlwalze angedrückt. Nach einer Verklebungszeit von 8 Minuten wurde die Glasplatte so in einem Winkel von 2° zur Senkrechten (um Schälkräfte sicher auszuschließen) in einer Halterung befestigt, daß das freie Ende des Klebestreifens nach unten hing. An diesem Ende wurde ein Gewicht von 2 kg frei hängend befestigt. Das freie Ende des Klebestreifens und die Rückseite der Glasplatte schlossen einen Winkel von 178° ein. Gemessen wurde die Zeit bis sich der Klebestreifen unter dem Zug des Gewichtes von der Glasplatte löste. Die Messung wurde im Klimaraum bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus jeweils 3 Einzelmessungen.

Die Messung wurde außerdem bei 50°C mit einem Gewicht von 1 kg wiederholt.

Die geprüften Klebstoffdispersionen wurden für alle Messungen mit einem Rakel in einer solchen Dicke auf die Trägerfolien aufgezogen, daß nach dem Trocknen eine gleichmäßige Polymerisatschicht von 24 bis 26 g/m² zurückblieb.

Die Reinigung der bei den Untersuchungen benutzten Glasoberflächen erfolgte durch mechanisches Entfernen von sichtbaren Verschmutzungen mit Hilfe von Wasser und gegebenen-

falls Reinigungsmitteln und anschließender Lagerung in einem Aceton-Bad. Vor der Benutzung der so gereinigten Testoberflächen wurden die Platten mindestens 48 Stunden im Normklima 23°C/50 % rel. Luftfeuchtigkeit gelagert.

In den folgenden Beispielen beziehen sich alle %-Angaben, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Vergleichsversuch A

In einem 16 l-Rührautoklaven wurden 3.400 g demineralisiertes Wasser, 30 g eines C₁₅-Alkylsulfonats, 200 g eines Nonylphenolpolyglycolethers mit 23 Glycoleinheiten (im Mittel) sowie 9 g Natriumvinylsulfonat vorgelegt und 2.000 g Vinylacetat und 1.000 g 2-Ethylhexylacrylat wurden einemulgiert. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und bis 50 bar Ethylen aufgedrückt. Die Polymerisation wurde gestartet und aufrechterhalten durch gleichzeitige Dosierung von jeweils 70 ml/h 8 %iger Ammoniumpersulfatlösung sowie 4 %iger Natriumformaldehydsulfoxylatlösung.

Nachdem der Start erfolgt war (Druckanstieg auf 54 bar), wurden während 3 h 2.000 g 2-Ethylhexylacrylat und 125 g Acrylsäure kontinuierlich zugegeben. Die Dosierung der Redoxkomponenten wurde danach noch für 2 h fortgesetzt. Der Ethylen Druck war auf 43 bar gesunken.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 57,2 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 184 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, B III), einem K-Wert (nach Fikentscher, Cellulosechemie Bd. 13, 58, 1932; gemessen in 1 %iger Tetrahydrofuranlösung) von 81 und einem Ethylengehalt des Polymeren von 11,8 %.

Beispiel 1:

In einem 16 l-Rührautoklaven wurden 4 100 g demineralisiertes Wasser, 38 g eines C₁₅-Alkylsulfonats, 250 g eines Nonylphenolpolyglycolethers (wie im Vergleichsversuch A) 31 g Acrylamid und 10 g Natriumvinylsulfonat vorgelegt und 2 480 g Vinylacetat sowie 750 g 2-Ethylhexylacrylat emulgiert. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und mit Ethylen bis 50 bar gesättigt. Polymerisationsstart und -weiterführung wurden durch gleichzeitige Dosierung von jeweils 50 ml/h von 10 %iger Ammoniumpersulfatlösung und 5 %iger Natriumformaldehydsulfoxylatlösung bewirkt.

Nachdem der Start erfolgt war, wurde über 3 h eine Mischung von 2 970 g 2-Ethylhexylacrylat, 124 g Acrylsäure und 310 g 2-Hydroxyethylacrylat dosiert. Danach wurde die Dosierung der Redox-Komponenten noch 4 h fortgesetzt. Der Ethylendruck fiel auf 44 bar.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine stabile Dispersion mit 59,3 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 1 098 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, C III), einem K-Wert von 89 und Ethylengehalt des Polymeren von 13 %.

Vergleichsversuch B

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden in der Polymerisationsvorlage 62 g Acrylamid vorgelegt.

Es resultierte eine Dispersion mit 57,3 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 7 600 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, D III), K-Wert 88 und einem Ethylengehalt des Polymeren von 14,7 %.

Beispiel 2:

In einem 400 l-Rührautoklaven wurden 94 kg demineralisiertes Wasser, 0,75 kg eines C_{15} -Alkylsulfonats, 5 kg des Nonylphenolpolyglycolethers aus Vergleichsversuch A, 0,2 kg Natriumvinylsulfonat, 0,62 kg Acrylamid und 1,24 kg Acrylsäure vorgelegt und 49,6 kg Vinylacetat sowie 15 kg 2-Ethylhexylacrylat einemulgiert.

Polymerisationsstart und -weiterführung erfolgten durch gleichzeitiges Dosieren von jeweils 0,8 l/h von 7 %iger Ammoniumpersulfatlösung und 3,5 %iger Natriumformaldehydsulfoxylatlösung.

Nachdem der Polymerisationsstart erfolgt war, wurde über 4 h eine Mischung aus 55,7 kg 2-Ethylhexylacrylat, 1,86 kg Acrylsäure und 6,2 kg 2-Hydroxyethylacrylat zugegeben. Danach wurden die Redoxkomponenten noch weitere 6 h dosiert; der Ethylendruck sank dabei auf 37 bar.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine Dispersion mit 58,8 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 8 680 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, D III), einem K-Wert von 100 und einem Ethylengehalt des Polymeren von 13,3 %.

Vergleichsversuch C

In einem 16 l-Rührautoklaven wurden 4 940 g demineralisiertes Wasser, 40 g eines C_{15} -Alkylsulfonats und 70 g des Nonylphenolpolyglycolethers aus Vergleichsversuch A, 11 g Natriumvinylsulfonat sowie 70 g Acrylsäure und 17 g Acrylamid vorgelegt und 2 760 g Vinylacetat und 830 g 2-Ethylhexylacrylat wurden einemulgiert. Es wurde auf 50°C aufgeheizt und bis

50 bar Ethylen aufgedrückt.

Polymerisationsstart und -weiterführung erfolgten durch gleichzeitige Dosierung von jeweils 20 ml/h an 10 %iger Ammoniumpersulfatlösung und 5 %iger Natriumformaldehydsulfoxylatlösung.

Nachdem der Start erfolgt war, wurden während 9 h eine Mischung von 3 410 g 2 Ethylhexylacrylat und 104 g Acrylsäure sowie eine Lösung von 210 g des obigen Nonylphenolpolyglycolethers in 860 g demineralisiertem Wasser kontinuierlich zugegeben. Die Dosierung der Redoxkomponenten wurde danach noch 5 h fortgesetzt. Der Ethylen Druck war auf 40 bar gesunken.

Nach Abkühlen und Entspannen resultierte eine Dispersion mit 54,5 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 810 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, C-III), einem K-Wert von 95,6 und einem Ethylengehalt des Polymeren von 18,3 %.

Beispiel 3:

Vergleichsversuch C wurde wiederholt, aber in die Monomerdosierung wurden zusätzlich 415 g 2-Hydroxyethylacrylat gegeben.

Es resultierte eine Dispersion mit 53,0 % Feststoffgehalt, einer Viskosität von 1 126 mPa.s (Epprecht Rheometer STV, C III), einem K-Wert von 92,5 und einem Ethylengehalt von 18,3 %.

Die Meßergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 aufgelistet.

Tabelle 1:

Prüfwerte von Dispersionsbeschichtungen mit ca. 25 μ Trockenfilmstärke auf 100 μ starken Weich-PVC-Folien.

Dispersion aus Beispiel bzw. Ver- gleichsversuch	Wärmeschäl- standfestig- keit (Minuten/cm) bei 50°C	Oberflächen- klebrigkeit (N/2,5 cm)	Schälfestigkeit (N/2,5 cm) auf Glas nach einer Verklebungszeit von	24 Std.	8 Min.	23°C	50°C	Scherstandfestigkeit (Minuten)
A	1000 K	-	-	-	-	107 K	17 K	
1	4000 A	9,7	6,2 A	9,5 A		1550 K	200 K	
B	16 A	10,1	6,1 A	9,6 A		3000 K	500 K	
2	13000 A	9,8	6,2 A	9,9 A		5000 K	3000 K	
C	4600 AK	7,5	6,7 A	17,4 A		3300 K	290 K	
3	>20000 A	6,9	6,4 A	17,3 A		2800 K	2400 K	

A = Adhäsionsbruch

K = Kohäsionsbruch

0185356

Patentansprüche

1. Wäßrige Haftkleberdispersion, enthaltend, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, 40 bis 65 Gewichtsprozent eines Copolymerisats, welches durch radikalische Copolymerisation von Ethylen, Acrylester(n) mit C_4 -bis- C_{12} -Alkylgruppen, Vinylacetat, ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, ethylenisch ungesättigten hydroxyalkylfunktionellen Verbindungen, gegebenenfalls (Meth-)Acrylamid und gegebenenfalls weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren hergestellt worden ist und eine Glasübergangstemperatur und einen K-Wert in den oben genannten Bereichen besitzt, dadurch gekennzeichnet, daß es hergestellt worden ist aus

- a) 5 - 25 Gew.-% Ethylen
- b) 95 - 75 Gew.-% eines Comonomerengemisches aus
 - b1) 40 - 65 Gew.-% Acrylester(n),
 - b2) 33 - 55 Gew.-% Vinylacetat,
 - b3) 1 - 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren,
 - b4) 1 - 8 Gew.-% ethylenisch ungesättigten hydroxyalkylfunktionellen Verbindungen,
 - b5) 0 - 0,8 Gew.-% (Meth-)Acrylamid,
 - b6) 0 - 2 Gew.-% weiteren einfach oder mehrfach ethylenisch ungesättigten Verbindungen

in Gegenwart von 1 - 6 Gew.-%, bezogen auf das Comonomerengemisch, an üblichen Emulgatoren.

2. Wäßrige Haftkleberdispersion nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als Acrylester n-Butyl- und/oder 2-Ethylhexylacrylat einpolymerisiert sind.

3. Wäßrige Haftkleberdispersion nach Anspruch 1 oder 2, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren Acrylsäure und/oder Methacrylsäure einpolymerisiert sind.

4. Wäßrige Haftkleberdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 3, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß als hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen 2-Hydroxyethyl- und/oder 2-Hydroxypropylacrylat einpolymerisiert sind.

5. Verfahren zur Herstellung der wäßrigen Haftkleberdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Comonomeren b) unter einem Ethyldruck von 20 bis 100 bar bei einer Temperatur von 30 bis 80°C in Anwesenheit von 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomeren, an Emulgatoren radikalisch polymerisiert werden, wobei die Komponente b1) zumindest teilweise dosiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß 0 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf die Comonomeren b), (Meth-)Acrylamid in der Polymerisationsvorlage eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die ungesättigte(n) Carbonsäure(n) auf Polymerisationsvorlage und Monomerdosierung im Gewichtsverhältnis von 1 : 5 bis 5 : 1 verteilt ist.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0185356

Nummer der Anmeldung

EP 85 11 6086

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.-4)
A, D	EP-A-0 017 986 (WACKER-CHEMIE) * Insgesamt *	1	C 09 J 3/14 C 08 L 33/08 C 08 L 31/04
A	EP-A-0 103 146 (UNION CARBIDE) * Ansprüche 1-6 *	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.-4) C 09 J C 08 L C 08 F
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 31-03-1988	Prüfer SCHUELER D.H.H.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

THIS PAGE BLANK (USPTO)